

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 35353

(54) Compositions de ciments de magnésie et de phosphate d'ammonium contenant un composé oxygéné du bore comme retardateur de durcissement.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 04 B 9/10.**

(22) Date de dépôt 19 novembre 1975, à 15 h 45 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 21 novembre 1974, n. 525.687 aux noms de Robert F. Stierli, Clayton C. Tarver et James M. Gaidis.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 18-6-1976.

(71) Déposant : Société dite : W.R. GRACE & CO., résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne les ciments magnésie-phosphate, c'est-à-dire des ciments qui consistent en un mélange d'oxyde de magnésium et d'un phosphate d'ammonium et qui durcissent très rapidement après le mélange des constituants. L'invention a pour objet le retard et
5 le réglage du durcissement des ciments magnésie-phosphate par incorporation d'un additif. La demanderesse a découvert selon l'invention que l'additif utilisé selon l'invention, outre qu'il retarde le durcissement, confère aux compositions de ciments magnésie-phosphate le contenant une résistance à la compression accrue.

10 Les compositions plastiques ayant une très courte durée de durcissement préparées par mélange d'oxyde de magnésium avec un phosphate d'ammonium et contenant ordinairement un agrégat ont trouvé de larges utilisations dans la réparation ou l'obturation de craquelures, de trous et de zones dégradées dans les routes et autoroutes, les terrains
15 d'aviation et les revêtements de ponts et dans divers autres domaines.

Des compositions décrites en particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.758, dans lesquelles on mélange un agrégat solide contenant de l'oxyde de magnésium avec une solution aqueuse de polyphosphates d'ammonium ont trouvé des applications intéressantes dans
20 ces domaines. Les compositions durcissent en notablement moins d'une demie-heure à 21°C après le mélange et l'apparition de la résistance de ces compositions est suffisamment rapide pour permettre, par exemple, la reprise de la circulation automobile sur la zone d'application quelques heures après l'application. De plus, les compositions présentent une
25 excellente adhérence sur le béton au ciment de Portland, sur l'acier et sur elles-mêmes, atteignent une résistance finale à la compression élevée et sont durables.

On a trouvé cependant que le durcissement normalement rapide de ces compositions devient même plus rapide lorsque la température
30 ambiante augmente. Ainsi, la durée d'emploi de la composition après le mélange des deux réactifs est notablement réduite aux températures ambiantes plus élevées. Cette réduction de la durée de l'emploi peut poser un problème, par exemple dans les cas où l'on utilise les compositions comme matériaux de rénovation ou de jointement pour les routes pendant les jours chauds
35 de l'été, lorsque les températures ambiantes dépassent notablement 21°C. L'addition de plus fortes proportions d'eau que celles utilisées normalement pour les compositions accélère le durcissement et altère la résistance de la composition à l'état durci. Il est donc nécessaire de trouver un

procédé pratique pour retarder le durcissement et augmenter par conséquent la durée d'emploi de la composition sans altérer les autres propriétés avantageuses de la compositions.

5 Dans une tentative pour satisfaire cette demande, on a incorporé divers additifs chimiques dans la composition pour déterminer leur effet sur la durée de durcissement. Ces additifs comprennent des agents retardateurs bien connus pour les ciments hydrauliques tels que l'amidon, les sucres et le sirop de maïs,; de façon surprenante, ils n'ont que peu ou pas d'effet sur la durée de durcissement.

10 La demanderesse a découvert selon l'invention que l'on peut obtenir un retard important et pratique du durcissement des ciments à prise rapide oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium du type décrit ci-dessus en incorporant dans la composition certains composés de bore en quantités suffisantes pour retarder le durcissement. Les additifs selon l'in-
15 vention n'altèrent pas les autres propriétés avantageuses de la composition. En réalité, on observe en utilisant les additifs une augmentation inattendue de la résistance prolongée ou globale à la compression de la composition. Le degré de retard du durcissement peut être en corrélation directe avec la quantité d'additif utilisée, d'où il résulte un procédé précis et
20 fiable pour obtenir une durée de durcissement recherchée donnée. De plus, le degré de retard peut être réglé dans une large gamme de durées. Par exemple, on peut prolonger la durée normale de durcissement des ciments oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium décrits dans le brevet ci-dessus entre pas plus de 1 minute et 40 minutes ou davantage.

25 La demanderesse a également découvert selon l'invention que les additifs de l'invention permettent la préparation d'une composition de ciment oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium à durcissement rapide en un emballage.

30 Comme mentionné ci-dessus, les compositions selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.758 résultent du mélange d'un constituant solide d'oxyde de magnésium avec un constituant aqueux consistant en une solution de polyphosphate d'ammonium. Les deux constituants ne peuvent pas être prémélangés et livrés pour l'emploi sous forme d'un produit en un emballage à cause de la réaction de durcissement qui se
35 ~~produit après leur combinaison. Comme on l'a indiqué dans le brevet~~
cité ci-dessus, le phosphate monoammonique solide réagit beaucoup trop rapidement avec l'oxyde de magnésium en présence d'eau pour obtenir un produit pratique à base de ce constituant seul. Comme il est également

mentionné dans ce brevet, le ralentissement de la réaction du phosphate monoammonique par dilution entraîne une perte de résistance du produit final. Cependant, on a trouvé que les additifs selon l'invention retardent la réaction rapide du constituant de phosphate monoammonique, tout en
5 augmentant la résistance finale du produit durci au lieu de la diminuer. Les avantages commerciaux d'un produit en un emballage préparé en usine et ne nécessitant pour son activation que l'addition d'eau sont évidents.

Les additifs retardateurs de durcissement selon l'invention comprennent en général les composés du bore contenant au moins une liaison
10 bore-oxygène, ci-après dénommés composés oxygénés du bore ou "composés d'oxy-bore". Ces additifs comprennent, par exemple, les oxacides du bore qui contiennent un ou plusieurs atomes de bore, tels que, par exemple, l'acide borique ; les sels de ces acides tels que leurs sels de métaux alcalins, par exemple le borate de sodium (par exemple le borax) et leurs sels
15 d'amines ou d'ammonium tels que, par exemple, le borate d'ammonium ; et les esters de ces acides tels que les borates de trialkyle et les borates de triaryle, par exemple borate de triméthyle. Les additifs d'oxy-bore selon l'invention peuvent être ajoutés à la composition à durcissement rapide sous forme de composés déjà formés ou préformés, ou bien on peut utiliser
20 pour produire les additifs in situ des produits de départ contenant du bore qui donnent par contact avec l'eau les additifs d'oxy-bore selon l'invention. On peut également utiliser des mélanges des composés d'oxy-bore ci-dessus mentionnés. Le tétraborate de sodium décahydraté ou borax est particulièrement préféré pour l'utilisation selon l'invention en
25 raison de sa capacité comme retardateur pour les compositions d'oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium à durcissement rapide et de sa disponibilité.

Une composition à durcissement rapide préférée à base d'oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium dans laquelle l'additif d'oxy-
30 bore selon l'invention est particulièrement efficace est décrite comme indiqué précédemment dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.758. Le constituant réactif de phosphate utilisé selon ce brevet comprend une solution aqueuse de phosphate d'ammonium contenant de l'orthophosphate, du pyrophosphate et des polyphosphates, les polyphosphates comprenant les
35 tripolyphosphates, les tétrapolyphosphates et les polyphosphates supérieurs. On préfère les mélanges de phosphates contenant environ 35 à 40% en poids d'orthophosphate, 45 à 50% en poids de pyrophosphate, 9 à 11% en poids de tripolyphosphate et 2 à 3% en poids de polyphosphates supérieurs. Ces compositions présentent en général une teneur en azote ammoniacal

d'environ 8 à 12% et une teneur en P_2O_5 total d'environ 30 à 35%.

Une solution particulièrement appropriée de phosphate d'ammonium est un produit du commerce connu sous le nom de solution phosphatique contenant un séquestrant, principalement utilisé comme engrais. Ces solutions contiennent des orthophosphates, des pyrophosphates et des polyphosphates. Une analyse caractéristique de ces produits donne 10,2% d'azote ammoniacal et 24,2% de P_2O_5 total. La répartition du P_2O_5 est d'environ 38% en orthophosphate, 48% en pyrophosphate, 10% en tripolyphosphate, 3% en tétrapolyphosphate et 1% en polyphosphates supérieurs.

10 Le produit du commerce contient environ 4% d'impuretés qui ne nuisent pas à son utilisation dans la composition. Ces impuretés comprennent environ 1,7% d'acide sulfurique, 0,6% de fer, 0,5% d'aluminium et 0,05% de fluor. Ce produit du commerce contient également approximativement 50% d'eau.

Dans une autre composition à durcissement rapide préférée

15 à base d'oxyde de magnésium-phosphate d'ammonium selon l'invention, le phosphate réactif est constitué principalement ou en totalité par du phosphate monoammonique sous forme solide sèche et l'additif d'oxy-bore selon l'invention est utilisé comme mentionné ci-dessus pour retarder la réaction très exothermique normalement rapide, ce qui permet d'obtenir

20 un produit sec contenant les trois constituants dans un emballage et qui, une fois durci après l'addition d'eau, possède une résistance globale plus élevée qu'un ciment formé par réaction de la magnésie et du phosphate en absence du composé d'oxy-bore.

Bien que le phosphate d'ammonium réactif ci-dessus

25 mentionné soit nécessaire pour conférer au ciment la propriété désirée de durcissement rapide, une portion du phosphate total peut comprendre un phosphate moins réactif tel qu'un phosphate de sodium ou de potassium.

L'invention a donc pour objet un procédé pour régler la durée de durcissement d'un ciment à la magnésie, caractérisé en ce

30 que l'on mélange au moins un constituant du ciment et un composé d'oxy-bore. Dans ce procédé, on peut mélanger ensemble à l'état sec les trois constituants (magnésie, phosphate d'ammonium et retardateur de durcissement), pour former un ciment en un emballage qui n'est plus réactif jusqu'à ce que l'on y ajoute de l'eau au moment de l'emploi. Lorsque l'un des constituants est

35 la magnésie et l'autre constituant est une solution aqueuse de phosphate d'ammonium, qui commencent à réagir lorsqu'on les met en contact immédiatement

avant l'emploi, on peut également mélanger au préalable le retardateur de durcissement avec l'un ou l'autre constituant ou bien l'ajouter aux deux constituants réactifs au moment de leur mise en contact.

L'oxyde de magnésium ou magnésie est également un
5 constituant nécessaire dans les compositions à durcissement rapide selon l'invention. L'oxyde de magnésium ou les matières synthétiques ou naturelles contenant de la magnésie telles que la magnésie calcinée et la dolomie calcinée peuvent être utilisées pour fournir une portion ou la totalité du constituant réactif d'oxyde de magnésium.

10 Les charges ou agrégats sont un constituant supplémentaire généralement souhaitable dans les compositions à durcissement rapide faisant l'objet de l'invention. Des exemples de charges ou agrégats comprennent la silice ou le sable, l'alumine, le zircon ou l'oxyde de zirconium, la dolomie brute, le minerai de chrome, le calcaire, le clinker,
15 la vermiculite, la perlite et la cendre volante. On a trouvé que la cendre volante réduit la viscosité des compositions et permet d'utiliser de plus fortes proportions de charges économiques sans préjudice pour la résistance. On a également trouvé que les compositions selon l'invention contenant des cendres volantes nécessitent moins d'eau pour atteindre
20 une usinabilité donnée du mélange humide. On a trouvé que ces compositions à teneur en eau réduite présentent rapidement une résistance très élevée souhaitable.

Dans les compositions à durcissement rapide selon l'invention, la quantité du phosphate réactif varie généralement d'en-
25 viron 25 à 200% en poids par rapport à l'oxyde de magnésium réactif. La portion de charges ou d'agrégats peut varier de 0 à environ 80% en poids de la composition totale. La quantité précise du retardateur d'oxy-bore varie bien entendu selon le degré de retard désiré, mais on utilise dans tous les cas au moins une quantité suffisante pour retarder
30 le durcissement. En général, une quantité du constituant d'oxy-bore d'environ 0,1 à 20% en poids, de préférence d'environ 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total des constituants réactifs d'oxyde de magnésium et de phosphate, se révèle appropriée. La quantité précise d'eau ajoutée peut à nouveau varier selon la quantité et le type des
35 autres ingrédients présents et le degré d'usinabilité désiré. Dans les compositions "en un emballage" selon l'invention ci-dessus mentionnées, on a trouvé qu'il est généralement souhaitable d'utiliser une quantité variant entre environ 4 et 10% en poids du total.

Comme mentionné ci-dessus, les compositions à durcissement rapide selon l'invention sont caractérisées par une durée normale de durcissement de moins d'une demi-heure, plus souvent de moins de 15 minutes à 21°C, qui peut être prolongée entre moins d'une minute et quarante minutes ou davantage selon la quantité de retardateur d'oxy-bore utilisée. Selon l'invention la durée de durcissement de la composition est mesurée selon la norme américaine ASTM C403. Les compositions selon l'invention atteignent généralement une résistance à la compression d'au moins 28 kg/cm² après 2 heures et atteignent généralement des résistances à la compression d'au moins 105 kg/cm² après 24 heures. Les résistances à la compression sont alors déterminées selon la norme ASTM C109.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (témoin)

On prépare un mélange contenant 360 g d'un oxyde de magnésium fondu vendu par la Société Tennessee Electric sous le nom de T152 contenant environ 90% de MgO et 1440 g de dolomie (BASIC CHEMICALS DRY 8's) et on ajoute ensuite 414 g de la solution de polyphosphate d'ammonium du commerce contenant un séquestrant décrite précédemment. On mélange ensuite la masse résultante pendant une minute et on la verse dans des moules en vue des essais. Les échantillons soumis aux essais durcissent en 9,5 minutes et atteignent des résistances à la compression de 196,84 kg/cm² après 2 heures, 349,74 kg/cm² après 24 heures, 451,68 kg/cm² après 7 jours, 557,13 kg/cm² après 28 jours. Tous les essais sont effectués à 22°C.

EXEMPLE 2

On ajoute des quantités variables de tétraborate de sodium décahydraté (borax) au mélange sec d'oxyde de magnésium et de dolomie de l'exemple 1 avant l'addition du phosphate. On prépare les échantillons et on mesure la durée de durcissement et la résistance à la compression comme à l'exemple 1 à 22°C. La quantité de borax et les résultats des essais sont indiqués dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

5	Borax (% en poids des solides)	Durée de durcisse- ment (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)			
			2 heures	24 heures	7 jours	28 jours
	0	9,5	196,84	349,74	451,68	557,13
	1	15	52,72	239,02	439,37	602,82
	2	23	42,18	156,42	332,17	502,64
	3	30	29,88	105,45	270,65	453,43

10 Une comparaison des résultats du tableau I avec ceux
de l'exemple 1 indique que la durée de durcissement de la composition de
l'exemple 1 est retardée progressivement en mesure que l'on augmente la
vitesse d'addition du borax. Bien que l'apparition prématurée de la
résistance des échantillons contenant du borax soit comme on s'y
15 attend plus faible que celle de l'exemple 1 à cause du retard au dur-
cissement, les résultats indiquent que la résistance finale des échan-
tillons contenant du borax augmente dans le temps.

EXEMPLE 3

20 Dans une autre expérience, on prépare une composition
à partir des mêmes ingrédients qu'à l'exemple 1, dans les mêmes proportions.
Le tableau II ci-après montre les résultats des mesures de la résistance
à la compression à 22°C avec cette composition et également avec une compo-
sition identique à laquelle on a ajouté 2% d'acide borique.

TABLEAU II

25	Acide borique (% en poids des solides)	Durée de durcisse- ment (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)			
			2 heures	4 heures	26 heures	7 jours
	0	7 1/2	182,78	224,96	326,89	405,98
30	2	12 1/2	77,33	91,39	279,44	525,49

EXEMPLE 4

Le tableau III ci-dessous montre les résistances à la compression obtenues dans un essai à 22°C où l'on compare la composition de l'exemple 3 (ne contenant pas d'acide borique) avec des compositions identiques auxquelles on ajoute 0,5% et 1,5%, respectivement, de pentaborate d'ammonium.

TABLEAU III

10	Pentaborate d'ammonium (% en poids des solides)	Durée de durcissement (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)					
			2 heures	4 heures	26 heures	7 jours	28 jours	41 jours
	0	7 1/2	182,78	224,96	326,89	405,98	527,25	652,03
	1/2	14 1/2	73,81	89,63	282,96	472,77	636,21	695,97
15	1 1/2	22	47,45	65,03	135,33	444,64	629,18	637,97

EXEMPLE 5

Le tableau IV ci-dessous donne les résistances à la compression obtenues à 22°C dans la comparaison de la composition de l'exemple 3 (ne contenant pas d'acide borique) avec des compositions auxquelles on ajoute 2% de borate de triméthyle.

TABLEAU IV

25	Borate de triméthyle (% en poids des solides)	Durée de durcissement (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)			
			2 heures	4 heures	26 heures	7 jours
	0	7 1/2	182,78	224,96	326,89	405,98
	2	13 1/2	65,03	110,72	316,35	499,13

EXEMPLE 6

On effectue des expériences avec une composition comme à l'exemple 1 et avec la même composition avec addition de quantités variables de borax. Les résistances à la compression obtenues à 38°C sont indiquées dans le tableau V ci-dessous.

TABLEAU V

5	Teneur en borax (% en poids des solides)	Durée de durcissement (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)		
			2 heures	4 heures	28 jours
	0	3	272,41	342,71	Pas de mesure
	1	6	94,90	189,81	718,81
	2	10 1/2	72,06	133,57	787,36
	3	15	54,48	68,54	703

10

EXEMPLE 7

On effectue une série d'expériences pour déterminer l'effet du borax sur les compositions à durcissement rapide dans lesquelles le constituant de phosphate réactif consiste en phosphate monoammonique solide sec. On prépare comme témoin un mélange contenant 200 g d'oxyde de magnésium fondu, 800 g de dolomie et 100 g de phosphate monoammonique (qualité pour analyses) et ajoute 100 g d'eau. On observe une réaction violemment exothermique, le mélange durcissant en 3,5 minutes à 22°C.

A des échantillons du même mélange sec avant addition d'eau, on ajoute respectivement 10 g et 20 g de borax. Après addition de 100 g d'eau, on obtient à 22°C les résultats indiqués dans le tableau VI ci-dessous.

TABLEAU VI

25	Borax (% en poids des solides)	Durée de durcissement (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)		
			2 heures	4 heures	24 heures
	1	10	168,72	286,47	358,53
	2	23	82,60	177,51	253,08

Comme on s'y attendait d'après les indications du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.758, la composition témoin de l'exemple 7, dans laquelle on utilise le phosphate monoammonique solide sec, réagit trop rapidement pour être intéressante dans la pratique comme composition de colmatage ou de jointement à durcissement rapide. Cependant, en utilisant l'additif selon l'invention, on peut prolonger la durée de durcissement à un degré pratique souhaité comme indiqué dans le tableau VI. Comme indiqué précédemment, ces compositions ont l'avantage, par rapport aux exemples précédents utilisant la solution de polyphosphate, de pouvoir être préparées en usine sous forme d'un produit en un emballage ne nécessitant que le mélange qu'avec de l'eau sur le lieu de l'emploi.

Dans d'autres expériences (exemples 8 à 10 ci-dessous), avec le mode de mise en oeuvre en un emballage de l'invention, on utilise du sable et de la cendre volante comme charges et on fait varier la nature du constituant de phosphate d'ammonium ainsi que la quantité d'eau.

EXEMPLE 8

On mélange pendant 2 minutes dans un mélangeur les ingrédients suivants :

	Sable ASTM 20-30	930 g
20	Sable ASTM C109	405 g
	Cendre volante	150 g
	Oxyde de magnésium de l'exemple 1	495 g
	Phosphate d'ammonium*	198 g
	Borax	39 g
25	Eau	150 g

* Phosphate monoammonique, qualité pour engrais vendu sous le nom de "MON-A-MON", contenant 80% de phosphate monoammonique et 20% de phosphate diammonique.

On verse la masse résultante dans des moules et on détermine comme dans les exemples précédents la durée de durcissement et la résistance à la compression. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VII ci-dessous.

EXEMPLE 9

On mélange pendant 3 minutes dans un mélangeur les ingrédients suivants :

	Sable ASTM 20-30	744 g
	Sable ASTM C109	324 g
	Cendre volante	120 g
	Oxyde de magnésium de l'exemple 1	396 g
5	Phosphate d'ammonium*	183,6 g
	Borax	31,2 g
	Eau	71,9 g

* "MON-A-MON" de l'exemple 8.

On verse la masse résultante dans des moules et on détermine comme dans les exemples précédents le degré de durcissement et la résistance à la compression. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VII ci-dessous.

TABEAU VII

Exemples	Durée de durcissement (mn)	Résistance à la compression (kg/cm ²)				
		2 heures	4 heures	24 heures	7 jours	28 jours
8	13	288,23	351,50	509,67	743,42	817,24
9	9	330,41	478,04	729,36	-	-

EXEMPLE 10

On mélange pendant 2 minutes dans un mélangeur, les ingrédients suivants :

	Sable ASTM 20-30	131 g
	Oxyde de magnésium de l'exemple 1	24 g
	Phosphate monoammonique (pour analyses)	34 g
25	Pyrophosphate de sodium	22 g
	Borax	2,11 g
	Eau	18 g

La composition ci-dessus présente un temps de durcissement de 44 minutes, c'est-à-dire un retard de 25,5 minutes par rapport à une composition témoin identique, sauf qu'elle ne contient pas de borax.

REVEN DICATIONS

1. Composition de ciment à base d'un constituant d'oxyde de magnésium et d'un constituant de phosphate d'ammonium capable de réagir avec le magnésium et contenant un retardateur de durcissement, caractérisée
5 en ce qu'elle contient un composé oxygéné du bore choisi par les oxacides du bore, leurs sels et leurs esters, en quantité suffisante pour retarder le durcissement normal de ces compositions.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité dudit composé oxygéné du bore est de 0,1 à environ 20%
10 par rapport au poids des constituants d'oxyde de magnésium et de phosphate d'ammonium.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le constituant de phosphate est le phosphate monoammonique ou un mélange le contenant.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit composé oxygéné du bore est le borax, l'acide borique, le borate de triméthyle ou le pentaborate d'ammonium.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un ciment sec en un emballage nécessitant seulement l'addition d'eau pour amorcer le durcissement du ciment.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'on la prépare en mélangeant ensemble l'oxyde
25 de magnésium, le composé oxygéné du bore et une solution aqueuse contenant le phosphate d'ammonium.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la solution aqueuse contient de l'orthophosphate, du pyrophosphate ou du polyphosphate d'ammonium.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient également jusqu'à environ 80% de charge.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que ladite charge est la dolomie, la cendre volante ou le sable.
- 35 10. Procédé pour régler le durcissement d'un ciment de ~~magnésie-phosphate d'ammonium, caractérisé en ce que l'on mélange avec~~
au moins un constituant du ciment un composé oxygéné du bore tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

11. Utilisation des composés oxygénés du bore comme retardateurs de durcissement pour les ciments à base de magnésie-phosphate d'ammonium, caractérisée en ce que lesdits composés oxygénés du bore sont choisis parmi les oxacides de bore, leurs sels et leurs esters.